

(2)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 08-220541
 (43) Date of publication / application : 30.08.1996

(51) Int.Cl.

G02F 1/1337
 C08L 79/04
 C08L 79/08

(21) Application number : 07-024017

(71) Applicant : NISSAN CHEM IND LTD

(22) Date of filing : 13.02.1995

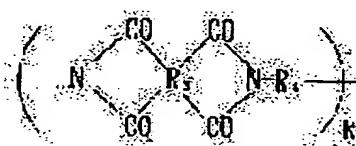
(72) Inventor : MISHINA MASATO
 SATOU TERUMI
 SAWAHATA KIYOSHI
 TANAKA ATSUKO
 TAI HIROYOSHI

(54) LIQUID CRYSTAL ORIENTATION TREATMENT AGENT

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the liquid crystal orientation treatment agent which is excellent in film characteristics such as voltage retention, inclined orientation angles and electric charge accumulating characteristics, in adhesion to substrates, and in printing properties.

CONSTITUTION: In the liquid crystal orientation treatment agent used for forming a liquid crystal orientation film which is coated over a substrate with transparent electrodes, sintered and comprises the surface of the film processed by rubbing, the liquid crystal orientation treatment agent comprises polyimide precursors included, each of which includes a repeatable unit represented by a formula I, and solution soluble polyimide resin included, which includes a repeatable unit represented by a formula I, furthermore, at least one molar % R4 of polyimides represented by a formula II are equivalent to an organic group of a divalent element constituting diamines, each of which contains a long chain alkyl group having more than 6 carbons or alkyl groups containing fluorines, and playmates represented by a formula II are equivalent to 1 to 80% by weight with respect to the whole weight of polymers. In the formulas, R1 and R3 represent tetracalboxylic acids, and an organic group of a quadrivalent element constituting the derivatives of the aforesaid tetracalboxylic acid, R2 and R4 represent an organic group of a divalent element constituting a diamine, and m and k represent positive integers.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3289271

[Date of registration] 22.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-220541

(43)公開日 平成8年(1996)8月30日

(51) Int.Cl.
 G 02 F 1/1337
 C 08 L 79/04
 79/08

識別記号 5 2 5
 庁内整理番号
 L R C

F I
 G 02 F 1/1337
 C 08 L 79/04
 79/08

技術表示箇所
 5 2 5
 L R C

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平7-24017

(22)出願日 平成7年(1995)2月13日

(71)出願人 000003986
 日産化学工業株式会社
 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
 (72)発明者 三科 誠人
 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
 工業株式会社中央研究所内
 (72)発明者 佐藤 晖美
 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
 工業株式会社中央研究所内
 (72)発明者 澤畠 清
 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
 工業株式会社中央研究所内

最終頁に続く

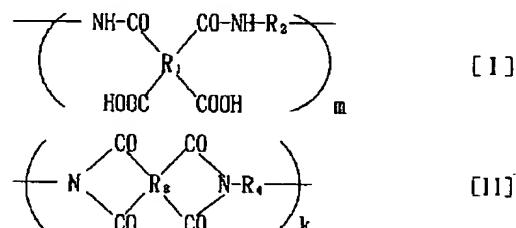
(54)【発明の名称】 液晶配向処理剤

(57)【要約】

【目的】 電圧保持率、傾斜配向角、電荷蓄積特性などのこれらの膜特性、或は基板への密着性や印刷性に優れた液晶配向処理剤を提供することにある。

【構成】 透明電極付き基板上に塗布、焼成し、該膜表面をラビング処理してなる液晶配向膜の形成に使用される液晶配向処理剤において、該液晶配向処理剤が、一般式 [I] で表される繰り返し単位を含有するしポリイミド前駆体と、一般式 [II] で表される繰り返し単位を含有する溶剤可溶性ポリイミド樹脂を含有してなり、且つ、前記一般式 [II] で表されるポリイミドの R₄ の少なくとも 1 モル%が、炭素数 6 以上の長鎖アルキル基又は含フッ素アルキル基を有するジアミンを構成する 2 値の有機基であり、前記一般式 [II] で表されるポリイミドが全ポリマー重量に対して 1 ~ 80 重量%であるとを特徴とする液晶配向処理剤。

【化1】

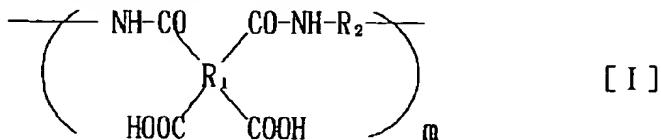


(式中 R₁ , R₃ はテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する 4 値の有機基であり、R₂ , R₄ はジアミンを構成する 2 値の有機基を表し、m, k は正の整数である。)

1

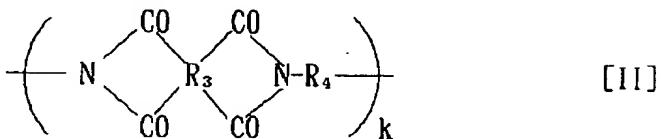
【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明電極付き基板上に塗布、焼成し、該膜表面をラビング処理してなる液晶配向膜の形成に使用*



(式中R₁はテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であり、R₂はジアミンを構成する2価の有機基を表し、mは正の整数である。)で表される繰り返し単位を含有し、還元粘度が0.05~5.0dl*

*される液晶配向処理剤において、該液晶配向処理剤が、
一般式[I]
【化1】



(式中R₁はテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であり、R₄はジアミンを構成する2価の有機基を表し、kは正の整数である。)で表される繰り返し単位を含有し、還元粘度が0.05~5.0dl/g (温度30°CのN-メチルピロリドン中、濃度0.5g/dl)である溶剤可溶性ポリイミド樹脂を含有してなり、且つ、前記一般式[II]で表される溶剤可溶性ポリイミドのR₄の少なくとも1モル%が、炭素数6以上の長鎖アルキル基又は含フッ素アルキル基を有するジアミンを構成する2価の有機基であり、前記一般式[I]で表される溶剤可溶性ポリイミドが全ポリマー重量に対して1~80重量%であるとを特徴とする液晶配向処理剤。

【請求項2】 一般式[I]のポリイミド前駆体に於いて、R₁が芳香族テトラカルボン酸二無水物を構成する4価の有機基を含有するポリイミド前駆体である請求項1記載の液晶配向処理剤。

【請求項3】 一般式[I]のポリイミド前駆体に於いて、R₂が4,4'-ジアミノジフェニルメタンを構成する2価の有機基を含有するポリイミド前駆体である請求項1または2記載の液晶配向処理剤。

【請求項4】 一般式[II]の溶剤可溶性ポリイミドに於いて、R₃が脂環式または脂肪族のテトラカルボン酸及びそれらの誘導体を構成する4価の有機基を含有する溶剤可溶性ポリイミドである請求項1ないし3記載の液晶配向処理剤。

【請求項5】 一般式[II]の溶剤可溶性ポリイミドに於いて、R₃が3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物を構成する4価の有機基を含有する溶剤可溶性ポリイミドである請求項1ないし4記載の液晶配向処理剤。

【請求項6】 一般式[II]の溶剤可溶性ポリイミドに於いて、R₄がp-フェニレンジアミンを構成する2価

※/g (温度30°CのN-メチルピロリドン中、濃度0.5g/dl)であるポリイミド前駆体と、一般式[II]
【化2】

の有機基を含有する溶剤可溶性ポリイミドである請求項1ないし5記載の液晶配向処理剤。

20 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は液晶ディスプレーに代表される液晶素子に用いられる液晶配向処理剤に関するものであり、更に詳しくは、液晶分子の基板に対する傾斜配向角が高く、かつ電圧保持率、電荷蓄積特性などの液晶素子の電気的特性に優れた液晶配向膜を得るまでの液晶配向処理剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、薄膜トランジスター等を使用したアクティブラチクス駆動方式はその優れた表示特性から活発な開発が成されているが、この中でも所謂TFT (Thin Film Transistor) 表示方式は最も代表的な方式であり、その表示性能の一層の向上が成されてきている。これに伴い液晶配向膜に対する要求も種々の特性を同時に向上させることが必要となってきている。一般に所謂TFT表示方式で必要とされる液晶配向膜特性としては、液晶分子の傾斜配向角、電圧保持率、直流電圧による電荷蓄積特性などが最も基本的な必要特性であるが、これらの特性を何れも満足する配向膜材料が求められてきている。即ち、傾斜配向角、電圧保持率が高く、且つ直流電圧による電荷蓄積が充分に小さい液晶配向膜を得るための液晶配向処理剤が必要とされてきている。

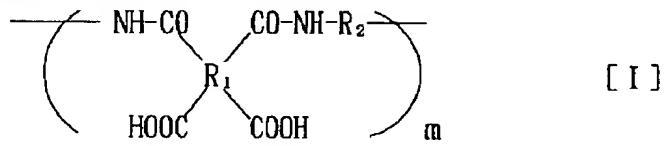
【0003】 従来の液晶配向処理剤は、一般には一種のポリイミド或いはポリイミド前駆体を用いて、その構造を種々選択することにより、膜特性の改善が成されていたのが一般的である。これらの特性は、何れも使用するポリイミドの構造により影響されるものであることが知られており、配向膜として、一つのポリマー構造により全ての特性を充分に満足することは達成されていなかつたのが実情である。即ち従来の配向処理剤では、例えば

電圧保持率は優れた特性を示すが、傾斜配向角が低くまた電荷蓄積が大きい、或いは傾斜配向角、電圧保持率には優れるが電荷蓄積が大きいなど、これら三つの特性を十分に且つ同時に満足する材料は見いだされていなかった。

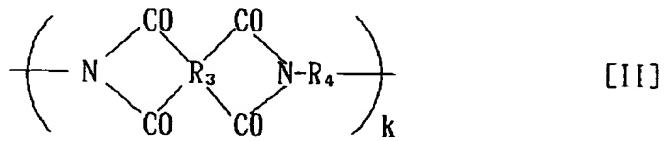
【0004】また更に液晶素子を実際に大量生産する上では、上記の基礎特性ばかりではなく、基板上への密着性、印刷性、耐ラビング性などの種々の特性も必要とされて来ている。即ち、上記のような基礎特性と合わせて生産性も含めた種々の性能を発現させる必要性が出てきており、単一のポリイミド樹脂だけでは、必ずしも十分な性能を得ることは出来ていなかったのが実情である。

【0005】従来の液晶配向処理剤としては、溶剤可溶性ポリイミドを溶剤に溶解させたワニスを基板上に塗布し、これを焼成することによってポリイミド膜を形成し、次いでこれをラビング処理することで液晶配向膜として使用するもの、あるいはポリイミド前駆体溶液を基板上に塗布し、これを一般には150°C以上の温度で焼成、イミド化させることによって形成させ、ラビング処理を施すことにより液晶配向膜として使用するものが一般的である。

【0006】ここで、溶剤可溶性ポリイミドにより形成された液晶配向膜では、一般に、電圧保持率に優れていることが知られているが、傾斜配向角が十分でなかったり、或いはその安定性が十分でなかったり、或いは電荷蓄積特性が十分に低いものでないなどの問題を有している。また更には基板への密着性、印刷性などの点で劣る*。



【0011】(式中R₁はテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であり、R₂はジアミンを構成する2価の有機基を表し、mは正の整数である。)で表される繰り返し単位を含有し、還元粘度が0.05~5.0dl/g (温度30°CのN-メチルピロリド)※



【0013】(式中R₃はテトラカルボン酸及びその誘導体を構成する4価の有機基であり、R₄はジアミンを構成する2価の有機基を表し、kは正の整数である。)で表される繰り返し単位を含有し、還元粘度が0.05~5.0dl/g (温度30°CのN-メチルピロリド中、濃度0.5g/dl) である溶剤可溶性ポリイミド樹脂を含有してなり、且つ、前記一般式 [II] で表される溶剤可溶性ポリイミドのR₄の少なくとも1モル% 50

*ことが知られている。

【0007】一方、ポリイミド前駆体を使用したものでは、高く、より安定した傾斜配向角や電荷蓄積特性を小さく出来る等の利点、或は基板への密着性や印刷性は優れるなどの利点を有するが、電圧保持率が劣ったり、また更にはイミド化率が十分でない場合には、膜表面の耐溶剤性が劣るなどの欠点を有していた。即ち、溶剤可溶性ポリイミド、ポリイミド前駆体の両者共に、液晶配向膜としては互いに反する長所、短所を有しており、所謂 TFT用配向膜に必要とされる特性の全てを満たすことは必ずしも容易ではない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来から、電圧保持率、傾斜配向角、電荷蓄積特性などの特性を同時に且つ十分に満足される優れた液晶配向処理剤が求められていた。即ち、本発明の目的は電圧保持率、傾斜配向角、電荷蓄積特性などのこれらの膜特性、或は基板への密着性や印刷性に優れた液晶配向処理剤を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果本発明を完成するに至った。即ち、本発明は透明電極付き基板上に塗布、焼成し、該膜表面をラビング処理してなる液晶配向膜の形成に使用される液晶配向処理剤が、一般式 [I]

【0010】

【化3】

※シ中、濃度0.5g/dl)であるポリイミド前駆体と、一般式 [II]

【0012】

【化4】

が、炭素数6以上の長鎖アルキル基又は含フッ素アルキル基を有するジアミンを構成する2価の有機基であり、前記一般式 [II] で表される溶剤可溶性ポリイミドが全ポリマー重量に対して1~80重量%であることを特徴とする液晶配向処理剤に関するものである。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。本発明に於ける液晶配向処理剤は、透明電極付きの基板上に塗布したのち、乾燥、焼成することによりポリイミド膜を形

成し、膜表面をラビング処理して液晶配向膜として用いるものである。本発明の液晶配向処理剤は、上記の一般式【I】で示されるポリイミド前駆体と一般式【II】で示される長鎖アルキル基又は含フッ素アルキル基を有する溶剤可溶性ポリイミドを含有してなる組成物であることを特徴とするものである。

【0015】ここで、一般式【I】で示されるポリイミド前駆体としては、テトラカルボン酸二無水物及びその誘導体とジアミンを極性溶剤中で反応、重合させることによって得ることができる。一般式【I】に於けるテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体の具体例としては、以下のようなものを挙げることが出来る。

【0016】ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ピフェニルテトラカルボン酸及びナフタレンテトラカルボン酸等の芳香族テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、更には、シクロブタンテトラカルボン酸、シクロベンタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸及び3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸等の脂環式テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物等が挙げられる。

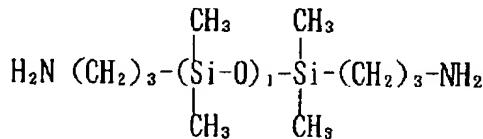
【0017】また、これらのテトラカルボン酸及びその誘導体は1種であっても2種以上混合して使用しても良い。ここで、特に本発明に於ける液晶配向処理剤による液晶配向膜特性を向上させる上で、一般式【I】の全テトラカルボン酸成分のうち少なくとも10モル%以上を上記の芳香族テトラカルボン酸及びその二無水物並びにそのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物を使用する事が好ましい。

【0018】また、一般式【I】に於けるジアミンの具体例としては以下のようなものを挙げることができるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。p-フェニレンジアミン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2, 2-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ジ(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキ

シ)フェニル]プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等の芳香族ジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ジアミノジシクロヘキシルエーテル、ジアミノジクロヘキサン等の脂環式ジアミン、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン等の脂肪族ジアミン等が挙げられる。更には、

【0019】

10 【化5】



【0020】(1は1~10の整数)などのジアミノシロキサンが挙げられる。また液晶傾斜配向角を高める目的で、4, 4'-ジアミノ-3-ドデシルジフェニルエーテル、1-ドデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]オクタン等に代表される長鎖アルキル基を有するジアミンを使用することが出来る。

【0021】また、これらジアミンの1種または2種以上を混合して使用することもできる。テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応、重合させポリイミド前駆体とするが、この際用いるテトラカルボン酸誘導体としてはテトラカルボン酸二無水物を用いるのが一般的である。テトラカルボン酸二無水物とジアミンのモル数の比は0.8から1.2であることが好ましい。通常の重総合反応同様、このモル比が1に近いほど生成する重合体の重合度は大きくなる。

【0022】重合度が小さすぎるとポリイミド塗膜の強度が不十分であり、また重合度が大きすぎるとポリイミド塗膜形成時の作業性が悪くなる場合がある。従って、本反応に於ける生成物の重合度は、ポリイミド前駆体溶液の還元粘度換算で0.05~5.0dl/g(温度30°CのN-メチルピロリドン中、濃度0.5g/dl)とするのが好ましい。

【0023】テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応、重合させる方法は特に限定されるものではないが、一般にN-メチルピロリドン等の有機極性溶媒中でテトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させポリイミド前駆体を合成する。その際の反応温度は-20°Cから150°C、好ましくは-5°Cから100°Cの任意の温度を選択することが出来る。

【0024】更に、ポリイミド前駆体の重合法としては通常の溶液法が好適である。溶液重合法に使用される溶剤の具体例としては、N, N-ジメチルホルムアミド、

N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリシン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、及びブチルラクトン等を挙げることができる。これらは単独でも、また混合して使用してもよい。更に、ポリイミド前駆体を溶解しない溶剤であっても、その溶剤を均一溶液が得られる範囲内で上記溶剤に加えて使用してもよい。

【0025】本発明の一般式【II】の繰り返し単位を有する有機溶媒可溶性ポリイミド樹脂を得る方法は特に限定されるものではないが、一般にはテトラカルボン酸及びその誘導体とジアミンを反応、重合させてポリイミド前駆体とし、次いで脱水閉環イミド化して得ることが出来る。一般式【II】のR₃を構成するテトラカルボン酸及びその誘導体は、得られるポリイミド樹脂の有機溶媒可溶性を損なわない限り特に限定されるものではない。その具体例としては以下のようものを挙げることができるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。

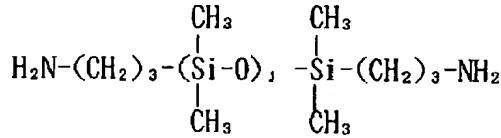
【0026】ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ピフェニルテトラカルボン酸及びナフタレンテトラカルボン酸等の芳香族テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、シクロブタンテトラカルボン酸、シクロベンタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸及び3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸等の脂環式テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物、ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族テトラカルボン酸及びこれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物等が挙げられる。これらの中で脂環式テトラカルボン酸、脂肪族テトラカルボン酸載及びそれらの二無水物並びにこれらのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物が好ましく、特に3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸及びその二無水物並びにそのジカルボン酸ジ酸ハロゲン化物が好ましい。

【0027】また、これらのテトラカルボン酸及びその誘導体は1種であっても2種以上混合して使用しても良い。一般式【II】で表される溶剤可溶性ポリイミドを構成するジアミンの具体例としては、得られるポリイミド樹脂の有機溶媒可溶性を損なわない限り特に限定されるものではない。その具体例としては以下のようものを挙げができるが、本発明は特にこれらに限定されるものではないが、液晶配向の熱的安定性を向上させる上で、p-フェニレンジアミンが好ましい。p-フェニレンジアミン、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3,

3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジカルボキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、2, 2-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノベンゾフェノン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ジ(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等の芳香族ジアミンジアミノシクロヘキシルメタン、ジアミノシクロヘキシルエーテル、ジアミノシクロヘキサン等の脂環式ジアミン、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノブロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン等の脂肪族ジアミン等が挙げられる。更には、

【0028】

【化6】



【0029】(jは1~10の整数)などのジアミノシロキサンが挙げられる。また更に、液晶傾斜配向角を高める目的で、一般式【II】で表される溶剤可溶性ポリイミドを構成する繰り返し単位でのR₄の少なくとも1モル%、好ましくはR₄の5モル%~100モル%が炭素数6以上20以下の長鎖アルキル基又は含フッ素アルキル基を有するジアミンを構成する2価の有機基を有することが必要である。その具体例としては以下のようものを挙げができるが、本発明は特にこれらに限定されるものではない。即ち、

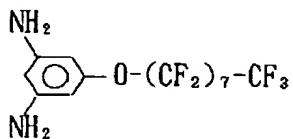
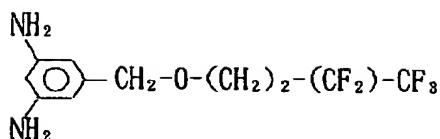
4, 4'-ジアミノ-3-ドデシルジフェニルエーテル
1-ドデカノキシ-2, 4-ジアミノベンゼン
1, 1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン
2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]オクタン

等に代表される長鎖アルキル基を有するジアミンを挙げができる。

【0030】炭素数6以上20以下の長鎖含フッ素アルキル基の有するジアミン化合物の例として以下の化合物が挙げられる。

【0031】

【化7】



【0032】また、これらジアミンの1種または2種以上を混合して使用することもできる。本発明の溶剤可溶性ポリイミド樹脂の製造方法は特に限定されるものではないが、一般的には上記したテトラカルボン酸及びその誘導体とジアミンをモル比0.50～1.00または2.00～1.01の範囲で有機溶剤中で反応重合させて還元粘度が0.05～5.0dl/g(温度30°C)のN-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dlのポリイミド樹脂前駆体を得、次いで脱水閉環させて還元粘度が0.05～5.0dl/g(温度30°C)のN-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dlのポリイミド樹脂とする方法を採用することができる。

【0033】テトラカルボン酸及びその誘導体とジアミンの反応重合温度は-20～150°Cの任意の温度を採用することが出来るが、特に-5～100°Cの範囲が好ましい。更に、ポリイミド樹脂前駆体の重合法としては通常は溶液法が好適である。溶液重合法に使用される溶剤の具体例としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド、及びブチルラクトン等を挙げることができる。

【0034】一般式【II】で表されるポリイミド樹脂は溶媒に溶解するものであるため、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させて得られたポリイミド前駆体を溶液中でそのままイミド化し溶剤可溶性ポリイミド溶液を得ることができる。溶液中でポリイミド前駆体をポリイミドに転化する場合には、通常は加熱により脱水閉環させる方法が採用される。この加熱脱水による閉環温度は、100°C～350°C、好ましくは120°C～250°Cの任意の温度を選択できる。また、ポリイミド前駆体をポリイミドに転化する他の方法としては、公知の脱水閉環触媒を使用して化学的に閉環することも出来る。

【0035】このようにして得られたポリイミド溶液はそのまま使用することもでき、またメタノール、エタノール等の貧溶媒に沈殿単離させポリイミドを粉末とし

て、或いはそのポリイミド粉末を適当な溶媒に再溶解させて使用することが出来る。再溶解させる溶媒は、得られたポリイミド樹脂を溶解させるものであれば特に限定されないが、その例としては2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。

【0036】上記のような一般式【I】で表されるポリイミド前駆体、及び一般式【II】で表される溶剤可溶性ポリイミドを含有する本発明の液晶配向処理剤を得るために、一般式【I】のポリイミド前駆体と一般式【II】の溶剤可溶性ポリイミドからなる全ポリマー重量に対して一般式【II】の溶剤可溶性ポリイミドが1～80重量%の割合で添加し、溶媒中に溶解させることによって得られる。

【0037】一般式【I】のポリイミド前駆体に対する一般式【II】の溶剤可溶性ポリイミドの混合割合としては、液晶の傾斜配向角、電圧保持力、電荷蓄積特性等の特性を調整する上で、上記範囲で任意に選択することができる。全ポリマー重量に対して一般式【II】の溶剤可溶性ポリイミドが80重量%以上では、本発明の効果を充分に得られないことがあり好ましくない。

【0038】この際、一般式【I】のポリイミド前駆体溶液中に一般式【II】のポリイミドを添加する方法としては、ポリイミド粉末を直接添加する方法、またはポリイミドを有機溶剤に溶解した溶液を添加する方法などが挙げられ、特に添加方法については限定されるものではない。本発明の組成物に使用される溶媒は、ポリイミド樹脂を溶解させるものであれば特に限定されないが、その例としては2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。

【0039】また、単独ではポリマーを溶解させない溶媒であっても、溶解性を損なわない範囲であれば上記溶媒に加えて使用することができる。その例としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

【0040】また本発明者等が既に特願平5-205165号として出願した溶媒、即ち、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、1-フェノキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、プロピレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-アセテート、ジプロピレングリコール、2-(2-メトキシプロポキシ)プロパノール、2-(2-エトキシプロポキ

シ) プロパノール、2-(2-ブトキシプロボキシ)プロパノール等のプロピレングリコール誘導体、或いは特願平05-327087号として出願した溶媒、乳酸メチルエステル、乳酸エチルエステル、乳酸n-プロピルエステル、乳酸n-ブチルエステル、乳酸イソアミルエステルなどの乳酸誘導体を使用することもできる。

【0041】このようにして得られる本発明の液晶配向処理剤は、一般式【I】で表されるポリイミド前駆体、及び一般式【II】で表される溶剤可溶性ポリイミドの含量は均一な溶液状であれば特に限定しないが、通常、固形分として、1~15重量%、好ましくは2~8重量%含有する。またポリイミド樹脂膜と基板の密着性を更に向上させる目的で、得られた樹脂溶液にカップリング剤等の添加剤を加えることも出来る。

【0042】本発明の液晶配向処理剤用組成物は、透明電極の付いたガラスまたはプラスチック等の透明基板上に塗布、焼成することによりポリイミド膜を形成し、その膜表面をラビング処理することにより液晶配向膜として使用することが出来る。以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0043】

【実施例】

実施例1

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル20.02g (0.1mol) をN-メチルピロリドン(NMP) 230gに溶解し、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物9.60g (0.05mol) 、ピロメリット酸二無水物10.90 (0.05mol) gを添加し、室温で4時間反応させ、還元粘度が0.9d1/g (温度30°CのN-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dl) のポリイミド前駆体を得た。この溶液を固形分濃度6%にNMPで希釈しポリイミド前駆体溶液(A-1)を得た。

【0044】3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物(以下TDAと略す)30.03g (0.1mol) 、p-フェニレンジアミン9.72g (0.09mol) 、1-ヘキサデカノキシ-2,4-ジアミノベンゼン3.48g (0.01mol) をNMP 245g中、室温で10時間反応させポリアミック酸中間体溶液を調製した。

【0045】このポリアミック酸中間体溶液50gに、イミド化触媒として無水酢酸10.8g、ビリジン5.0gを加え、50°Cで3時間反応させ、ポリイミド樹脂溶液を調製した。この溶液を500mlのメタノール中に投入し、得られた白色沈殿をろ別し、乾燥し、白色のポリイミド樹脂粉末を得た。得られたポリイミド樹脂の還元粘度 η_{sp}/c は0.43d1/g (0.5重量%NMP溶液、30°C) であった。

【0046】この粉末0.6gをターブチロラクトン

9.4gに溶解し固形分濃度6%の溶媒可溶性ポリイミド樹脂溶液(B-1)を得た。次いでポリイミド前駆体溶液(A-1)と可溶性ポリイミド樹脂溶液(B-1)を重量比で(A-1)/(B-1)=4/1で混合し、NMPで希釈し充分攪拌して総固形分濃度4%の均一な溶液を得た。この溶液を透明電極付きガラス基板に3000rpmでスピンドルコートし、180°C/60分焼成して膜厚1000Åのポリイミド膜を得た。

【0047】この塗膜を布でラビングしたのち、50μのスペーサーを挟んでラビング方向を反平行にして組み立て、液晶(メルク社製ZLI-4792)を注入して液晶セルを作成した。この液晶セルの配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ4.3°であり、TFT用配向膜として必要とされる高い傾斜配向角を有していた。

【0048】次いで液晶セルの電気的特性を測定するために、上記と同様にポリイミド膜を形成、ラビングした基板を用い、6μのスペーサーを膜面に散布した後ラビング方向をほぼ直行させ、液晶(メルク社製MLC-2003)を注入して90°ツイスト液晶セルを作成した。この液晶セルの配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。

【0049】この液晶セルについて電圧保持率を測定したところ、23°Cで98%、90°Cで80%と高い値を示した。またこのセルに直流3Vを重畠した30Hz/±3Vの矩形波を23°Cで60分印加し、60分後直流3Vを切った直後の液晶セル内に残る残留電圧を光学的フリッカ消去法で残留電圧を測定したところ、0.1Vであり電荷蓄積が小さいものであった。

【0050】また、この液晶セルを120°Cで60分間熱処理を行った後、再度、液晶の傾斜配向角を測定したところ4.4°であり、熱的にも安定なものであった。

【0051】実施例2

実施例1で調製したポリイミド前駆体溶液(A-1)と可溶性ポリイミド樹脂溶液(B-1)を重量比で(A-1)/(B-1)=1/4で混合し、NMPで希釈し充分攪拌して総固形分濃度4%の均一な溶液を得た。この溶液を透明電極付きガラス基板に2600rpmでスピンドルコートし、180°C/60分焼成して膜厚1000Åのポリイミド膜を得た。

【0052】以下実施例1と同様にして液晶セルを作成した。この液晶セルの配向状態を偏光顕微鏡で観察したところ欠陥のない均一な配向をしていることが確認された。更にこのセルについて、結晶回転法により液晶の傾斜配向角を測定したところ5.0°であり、TFT用配向膜として必要とされる高い傾斜配向角を有していた。この液晶セルについて電圧保持率を測定したところ、23°Cで98%、90°Cで85%と高い値を示した。ま

た液晶セル内に残る残留電圧を測定したところ、0.2Vであり、電荷蓄積が小さいものであった。

【0053】また、この液晶セルを120°Cで60分間熱処理を行った後、再度、液晶の傾斜配向角を測定したところ4.9°であり、熱的にも安定なものであった。

【0054】実施例3

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル20.02g (0.1mol) をN-メチルピロリドン(NMP) 23.7gに溶解し、これにピロメリット酸二無水物21.4 (0.1mol) gを添加し、室温で4時間反応させ、還元粘度が1.0d1/g (温度30°CのN-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dl) のポリイミド前駆体を得た。この溶液を固形分濃度6%にNMPで希釈しポリイミド前駆体溶液(A-2)を得た。

【0055】以下実施例1と同様に作成した溶媒可溶性ポリイミド樹脂溶液(B-1)を用いて、ポリイミド前駆体溶液(A-2)と溶媒可溶性ポリイミド樹脂溶液(B-1)を重量比で(A-2)/(B-1)=4/1で混合し、NMPで希釈し充分攪拌して総固形分濃度4%の均一な溶液を得た。この溶液を透明電極付きガラス基板に3500rpmでスピンドルコートし、180°C/60分焼成して膜厚1000Åのポリイミド膜を得た。

【0056】以下実施例1と同様にして液晶セルを作成した。液晶の傾斜配向角は4.0°、電圧保持率は23°Cで97%、90°Cで82%と高い値であり、また残留電圧は0.1Vと低い値を示した。また、この液晶セルを120°Cで60分間熱処理を行った後、再度、液晶の傾斜配向角を測定したところ4.1°であり、熱的にも安定なものであった。

【0057】実施例4

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル20.02g (0.1mol) をN-メチルピロリドン(NMP) 17.0gに溶解し、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物7.84g (0.04mol) 、ピロメリット酸二無水物2.18 (0.01mol) gを添加し、室温で4時間反応させ、還元粘度が1.0d1/g (温度30°CのN-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dl) のポリイミド前駆体を得た。この溶液を固形分濃度6%にNMPで希釈しポリイミド前駆体溶液(A-3)を得た。

【0058】以下実施例1と同様に作成した溶媒可溶性ポリイミド樹脂溶液(B-1)を用いて、ポリイミド前駆体溶液(A-3)と溶媒可溶性ポリイミド樹脂溶液(B-1)を重量比で(A-3)/(B-1)=4/1で混合し、NMPで希釈し充分攪拌して総固形分濃度4%の均一な溶液を得た。この溶液を透明電極付きガラス基板に3000rpmでスピンドルコートし、180°C/60分焼成して膜厚1000Åのポリイミド膜を得た。

【0059】以下実施例1と同様にして液晶セルを作成した。液晶の傾斜配向角は4.0°、電圧保持率は23

°Cで97%、90°Cで82%と高い値であり、また残留電圧は0.4Vと低い値を示した。また、この液晶セルを120°Cで60分間熱処理を行った後、再度、液晶の傾斜配向角を測定したところ4.0°であり、熱的にも安定なものであった。

【0060】実施例5

4,4'-ジアミノジフェニルメタン19.83g (0.1mol) をN-メチルピロリドン(NMP) 22.8gに溶解し、これにシクロブタンテトラカルボン酸二無水物9.60g (0.05mol) 、ピロメリット酸二無水物10.90 (0.05mol) gを添加し、室温で4時間反応させ、還元粘度が0.9d1/g (温度30°CのN-メチル-2-ピロリドン中、濃度0.5g/dl) のポリイミド前駆体を得た。この溶液を固形分濃度6%にNMPで希釈しポリイミド前駆体溶液(A-4)を得た。

【0061】次いで実施例1と同様に、ポリイミド前駆体溶液(A-4)と可溶性ポリイミド樹脂溶液(B-1)を重量比で(A-4)/(B-1)=4/1で混合し、NMPで希釈し充分攪拌して総固形分濃度4%の均一な溶液を得た。この溶液を透明電極付きガラス基板に3000rpmでスピンドルコートし、180°C/60分焼成して膜厚1000Åのポリイミド膜を得た。

【0062】以下実施例1と同様にして液晶セルを作成した。液晶の傾斜配向角は4.3°、電圧保持率は23°Cで98%、90°Cで90%と高い値であり、また残留電圧は0.1Vと低い値を示した。また、この液晶セルを120°Cで60分間熱処理を行った後、再度、液晶の傾斜配向角を測定したところ4.2°であり、熱的にも安定なものであった。

【0063】比較例1

実施例1で調製したポリイミド前駆体溶液を固形分濃度4%にNMPで希釈しポリイミド前駆体溶液(A)を得た。このポリイミド前駆体溶液のみを使用して透明電極付きガラス基板上にポリイミド膜を形成し、以下実施例1と同様にして液晶セルを作成した。

【0064】この結果、液晶の傾斜配向角は2.1°と低いものであった。また残留電圧は0.3Vと低い値を示したが、電圧保持率は室温で80%、90°Cで70%と低いものであり、高い傾斜配向角、電圧保持率で、低い電荷蓄積特性は得られなかった。

【0065】比較例2

実施例1で得た溶媒可溶性ポリイミド粉末0.6gをγ-ブチロラクトン14.6gに溶解し固形分濃度4%の溶媒可溶性ポリイミド樹脂溶液(B)を得た。この溶媒可溶性ポリイミド溶液(B)のみを使用して透明電極付きガラス基板上にポリイミド膜を形成し、以下実施例1と同様にして液晶セルを作成した。

【0066】この結果、液晶の傾斜配向角は7.0°と高いものであった。また電圧保持率は室温で99%、9

0℃で90%と高いものであったが、残留電圧は1.0Vと大きな値を示し、高い傾斜配向角、電圧保持率で、低い電荷蓄積特性は得られなかった。

【0067】比較例3

実施例3で調製したポリイミド前駆体溶液を固形分濃度4%にNMPで希釈しポリイミド前駆体溶液(A-5)を得た。このポリイミド前駆体溶液のみを使用して透明電極付きガラス基板上にポリイミド膜を形成し、以下実施例1と同様にして液晶セルを作成した。この結果、液晶の傾斜配向角は2.2°と低いものであった。また残留電圧は0.2Vと低い値を示したが、電圧保持率は室温で78%、90℃で40%と低いものであり、高い傾斜配向角、電圧保持率で、低い電荷蓄積特性は得られなかった。

【0068】比較例4

実施例4で調製したポリイミド前駆体溶液を固形分濃度4%にNMPで希釈しポリイミド前駆体溶液(A-6)を得た。このポリイミド前駆体溶液のみを使用して透明電極付きガラス基板上にポリイミド膜を形成し、以下実施例1と同様にして液晶セルを作成した。

【0069】この結果、液晶の傾斜配向角は2.2°と低いものであった。また残留電圧は0.4Vと低い値を示したが、電圧保持率は室温で92%、90℃で60%と低いものであり、高い傾斜配向角、電圧保持率で、低

い電荷蓄積特性は得られなかった。

【0070】比較例5

実施例5で調製したポリイミド前駆体溶液を固形分濃度4%にNMPで希釈しポリイミド前駆体溶液(A-7)を得た。このポリイミド前駆体溶液のみを使用して透明電極付きガラス基板上にポリイミド膜を形成し、以下実施例1と同様にして液晶セルを作成した。

【0071】この結果、液晶の傾斜配向角は2.0°と低いものであった。また残留電圧は0.1Vと低い値を

示したが、電圧保持率は室温で95%、90℃で70%であり、高い傾斜配向角、電圧保持率で、低い電荷蓄積特性は得られなかった。更に、ポリイミド前駆体をポリイミドに転化するには、加熱により脱水閉環する方法が採用される。この加熱脱水閉環温度は、150°C~450°C、好ましくは170°C~350°Cの任意の温度を選択することが出来る。この脱水閉環に要する時間は、反応温度にもよるが、30秒~10時間、好ましくは5分~5時間が適当である。

【0072】

20 【発明の効果】本発明による液晶配向処理剤により、電圧保持率、傾斜配向角、電荷蓄積特性などの特性を同時に満足される優れた液晶配向膜を得ることが可能となり、従来以上に優れた特性の液晶素子を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 敦子

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
工業株式会社中央研究所内

(72)発明者 袋 裕善

千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学
工業株式会社中央研究所内